

⑤Int. Cl.

⑥日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

H 01 I  
C 23 f

99(5) C 3  
99(5) A 04  
12 A 62

⑩特許公報

昭46—19008

④公告 昭和46年(1971)5月27日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

④半導体材料の腐食方法

②特 願 昭43—30122

②出 願 昭43(1968)5月7日

優先権主張 ②1967年5月8日③アメリカ 5  
国④636928

⑦発 明 者 ロバート・ガイ・ヘイズ  
アメリカ合衆国アリゾナ州  
85257スコッツデール・イー  
スト・ウィルシャ・ドライブ 10  
8301

⑦出 願 人 モトローラ・インコーポレーテツ  
ド  
アメリカ合衆国イリノイ州フラン  
クリン・パーク・ウエスト・グラ 15  
ンド・アベニュー9401

代 理 人 弁理士 杉村信近 外1名

図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するに好適な装置の 20  
線図の説明図、第2～5図はプレナートランジス  
タを製造する際の各工程を示す拡大断面図、  
第6図及び第7図は本発明方法を用いて集積回路  
を金属化する工程までを示す拡大断面図であ  
る。

発明の詳細な説明

本発明は半導体材料の処理方法に関するもので、  
特に半導体表面をフッ素のハロゲン間化合物を用  
いて気相中で腐食し艶出しする方法に関するもの  
である。

半導体材料、特にゲルマニウム及びケイ素を含  
有する半導体材料を処理するに際して、その表面  
を極めて平滑、平坦且つ清浄にすることが必要で  
ある。最近まで、かかる表面は、表面を研磨し、  
機械的に艶出し、次いで液相中で化学腐食する一 35  
連の工程により調製された。しかし、現在では優  
れた化学腐食及び艶出し法として米国特許第  
3243323号に披瀝されている如き蒸気相腐

食法が出現した。上記文献に示されている如く、  
気相腐食は半導体材料を適当な高温の反応室に  
設置し、水素と塩化水素とから成るガス混合物を  
この反応室内に通して加熱した半導体材料と接触  
させることにより行う。

しかし、蒸気相腐食法は更に改善する必要があ  
る。特に、著しく優れた腐食処理の融通性と有用  
性は上記文献に示されるケイ素を HCl で腐食す  
るための最低温度850℃よりもはるかに低い温  
度で十分な腐食速度と再現性のある鏡面状艶出し  
を得ることができる気相腐食法の開発により達成  
することができる。

本発明の目的は、ケイ素及びゲルマニウムの非  
選択的蒸気相腐食及び艶出しを従来の蒸気相腐食  
の温度よりもはるかに低い温度で行う方法を得ん  
とするにある。

本発明の他の目的は温度に敏感な不純物を有す  
る半導体構体を処理する際に使用し上記存在する  
不純物を再分配することなく選択的腐食を達成す  
ることができる蒸気相腐食処理方法を得んとする  
にある。

RF トランジスタのコレクタ領域に於てたとえ  
ばキャリア寿命を著しく減ずるために金を不純物  
として普通使用する。金は極めて高い拡散性を有  
するので、半導体構体を約350℃以上に加熱し  
た場合に金は急速に再分配される。従つて、従来  
の気相腐食法は金を所定位置に設けた後では使用  
することができない。しかし、ハロゲンフッ化物  
類、特に  $\text{ClF}_3$  は350℃以下で容易に速かに腐  
食することができる。 30

本発明の他の目的は、たとえばエピタキシャル  
成長炉内に使用する耐火板を洗浄するための低温  
気相腐食処理方法を得んとするにある。

かかる耐火板を塩酸を用いて高温で腐食洗浄  
することは既知であるが、この場合高価な耐塩酸  
炉を使用せねばならない。しかし、ハロゲンフッ  
化物類を低温で使用すると、洗浄速度又は洗浄  
効率を犠牲にすることなく安価な装置を使用する

3

ことができる。

本発明の特徴は、ケイ素又はゲルマニウムの表面を一フッ化塩素、三フッ化塩素、一フッ化臭素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素及び七フッ化ヨウ素の如きフッ素のハロゲン間化合物で腐食するか又は蝕出しすることである。

更に本発明の他の特徴は、蒸気相で腐食洗浄した二酸化ケイ素膜を、ケイ素及びゲルマニウムのエピタキシャル層の成長を半導体構体の所定領域に限定するためのマスクとして使用することである。

本発明の他の特徴は、窒素を殆んど含有しない水素ガスを本発明に係るフッ化ハロゲン腐食剤に対する担体及び希釈剤として使用することである。

本発明の他の特徴は、半導体材料を非選択的に腐食して温度に敏感な不純物を有する半導体構体の所定領域をマスク腐食する為に100℃の如き低温度を使用することである。

又、本発明の他の特徴は、ハロゲンフッ化物が特に低温度でアルミニウムを殆んど侵食しない事である。このことにより、たとえばアルミニウムを金属化した後集積回路の種々の回路素子を相互接続する為の腐食工程を包含する金属化法又は他の金属化法を使用することができる。又アルミニウムをハロゲンフッ化物で選択腐食するためのマスク層として使用するとウエファ加工処理方法に融通性が付与される。

半導体材料を非選択的に腐食する本発明方法は、ケイ素又はゲルマニウムを水素とフッ素のハロゲン間化合物とを含有するガス混合物と半導体材料の温度を100℃以上に維持しながら接触させることにある。

更に本発明方法は、半導体材料を水素とフッ素のハロゲン間化合物とを含有するガス混合物で上記半導体材料の温度を100℃以上に維持しながら腐食するか又は蝕出し、次いで腐食又は蝕出した材料を半導体材料のガス状分解性化合物とエピタキシャル成長条件のもとで接触させることにある。

又、本発明方法は、半導体材料を水素とフッ素のハロゲン間化合物とを含有するガス混合物と上記半導体材料の温度を100℃以上に維持しながら接触させ、次いで上記材料を導電型を決定する不純物のガス状分解性化合物とかかる不純物が半導体材料に拡散するに好適な条件のもとで接触さ

4

せることにある。

本発明に於ては、上述した如き気相腐食処理を行い、次いでたとえば二酸化ケイ素の如き不活性酸化層を蒸着する。p-n接合の境界面を含む半導体表面を、上記接合面を「汚染」するか又は劣下させることなく腐食洗浄することができる。然る後、不活性酸化層を腐食洗浄した表面に堆積する。

更に本発明の他の例に於ては、半導体装置の金属化を以下に示す如く行う。即ち既知方法で形成したマスクの「窓」を液相化学腐食を使用して選択的に腐食し、次いで露出した半導体表面をフッ化ハロゲン含有ガスで蒸気相によつて腐食洗浄し、然る後金属化を完了する。

三フッ化塩素は普通ハロゲンフッ化物の中で最も活性化化合物と考えられる。これは常温常圧で無色の腐食性ガスである。これは多少芳香を有し、低濃度でも著しく刺激性である。これは低圧常温で容易に液化して黄緑色の液体になる。これは約-76℃で凍結して白色固体を形成する。

この三フッ化塩素は多くの有機化合物を直ちに燃焼させる強力な酸化剤である。これは高温で多くの金属を強熱し、又水又は氷と激しく反応する。これは70°Fで約7 psigの蒸気圧下で船積みされる液化ガスとして市場で入手し得るものである。

又、三フッ化塩素はハロゲンフッ化物類の中で最も有毒且つ危険な化合物である。従つて、これは熟練者によつて十分に注意して取扱う必要がある。他の残りのハロゲンフッ化物類は多少毒性及び危険性は低い、これらも熟練者によつて十分注意して取扱う必要があること当然である。

三フッ化塩素はケイ素及びゲルマニウムを常温でも腐食することができる。又、窒素及びアルゴンの如き水素以外の不活性ガスを担体及び希釈剤として使用することができる。しかし、100℃以下の温度と水素以外の担体-希釈剤との使用は好ましくない。この理由は、所定の半導体結晶面を選択的に侵食して本発明の目的に必要な鏡面に仕上げることなく逆に粗面を生成するからである。

本発明を図面につき説明する。

第1図に示す系は、代表的な石英製の反応室11と本発明を実施する際に用いる種々の処理ガス流を取扱うための適当な装置とを組合せてなる。ゲルマニウム又はケイ素ウエファ12を石英平板

13上に置き、この平板13をグラフアイト又はSiCを被着したモリブデン製サスセプタ14上に置く。未被覆のモリブデン又はタンタルは普通好ましくない。この理由はこれらが本発明に係る腐食剤と化学反応するからである。

サスセプタ14を任意適当な装置、たとえば誘導加熱発振器(図示せず)により附勢した誘導コイル15からの高周波エネルギーによつて加熱する。

ゲルマニウム又はケイ素材料は主としてサスセプタからの伝導により加熱するが、著しく高い温度を使用する場合には、誘導により半導体を実質的に直接加熱する。

たとえば、供給タンク16からの乾燥蒸気相三フッ化塩素と供給容器17からの水素とを反応室11に着脱自在の入口キャップ18を通して供給する。水素及び腐食剤ガスの流速と相対的割合は流速計21及び22と組合せた弁19及び20によつて制御する。窒素又は他の不活性ガス供給装置23を設けて水素を反応室に導入する前に系内を洗浄し且つ一行程終了後危険性のあるガス類を洗浄除去する。同様に、弁26によつて制御する不活性ガス供給装置25を設けて腐食剤配管をその使用前及び使用後に洗浄する。弁27によつて制御する補助腐食剤取出し管28を設けて弁20の設定位置を変えることなく反応室11からの腐食剤ガスの方向を転換する。

洗浄を行うためには、弁24を反応室に対して開き、一方残りの全ての弁を閉じて窒素を装置内に数分間通す。然る後、H<sub>2</sub>だけを反応室に通して窒素を排除する。窒素の存在は腐食工程に悪影響を及ぼすので、水素-フッ化ハロゲン腐食流中の窒素の含有量を50 ppm以下に維持する必要がある。

供給容器16からのガス状フッ化ハロゲンを水素ガスと混合して適当な濃度に希釈する。これら2種類のガス混合物を適当な流速でウエファ12上を通し、このウエファをフッ化ハロゲンによつて腐食し、蝕出しする。腐食剤ガスの濃度を0.01~2.0重量%に維持する。腐食反応生成物は揮発性であるので、この生成物を反応室を通る水素希釈剤により排気孔29を通して除去する。

腐食又は蝕出しが完了した後、ウエファを反応室から取出すことができる。しかし、ウエファを反応室から取出すことなく次の処理工程を容易に

施すことができることが気相腐食処理の特徴である。すなわち、ウエファを腐食処理終了時に存在する水素雰囲気中に残存させるのが好適である。

次いでウエファを堆積させるに十分な高い温度に維持しながらガス流を水素と半導体材料の適当な揮発性で且つ分解性の化合物との混合物に切換える事によりエピタキシャル層をウエファ上に成長させることができる。たとえば、ケイ素の場合には分解性化合物として四塩化ケイ素又はトリクロルシランを使用することができる。ゲルマニウムをエピタキシャル堆積する場合には、四塩化ゲルマニウムを使用するのが好適である。ウエファの温度はゲルマニウム層を成長させる場合に700~850℃に、ケイ素をエピタキシャル成長させる場合には1000~1300℃に普通維持する。ガス状半導体化合物は露出ウエファ表面で優先的に反応して基体ウエファと同じ結晶配向を有する単結晶半導体金属の層を堆積する。

エピタキシャル層を成長させながらこの層に不純物を添加するためには、選定した不純物の分解性蒸気をエピタキシャル成長用として供給するガス流と混合する。適当な化合物は磷、ホウ素及びヒ素の水素化物すなわちホスフィン、ジボラン及びアルシンである。エピタキシャル成長及び不純物添加処理は業界で知られている如く極めて正確に制御することができるので、完成したエピタキシャル層は不純物レベル及び厚さに関して厳格に規制される。

高品位のエピタキシャル成長材料を得る際にしばしば、観察される一つの問題点は、ウエファ自体に所望のエピタキシャル層が堆積する外に、反応室の壁上及び反応室内の他の物体上に少量の半導体が堆積することである。次に、かかる余分な堆積物は剝離してウエファ上に落下する傾向があり、このためエピタキシャル成長が不規則になり、品質の低下した領域を生ずる。

しかし、石英反応室及び反応室内で用いる炭化ケイ素板の如き他の物体によると本発明に係るフッ化ハロゲン蒸気処理に際して、処理中生成する余分なゲルマニウム及びケイ素成長は著しく減少する。ウエファ上に落下する材料の小片又は細片が極めて少ないため、生成するエピタキシャル材料の品質が著しく改善される。

又、気相フッ化ハロゲン腐食は固体拡散操作直前及びしばしば固体拡散操作後の半導体材料の予

備処理として有用である。かかる操作は腐食を行うのと同じ装置内で普通行うことができる。既知拡散法に於ては、たとえば上述したホスフィン、ジボラン又はアルシンの如きガス状不純物材料を水素又は他の担体ガスで希釈し、半導体ウエハを適当な高温に維持しながらこのウエハ上に通す。不純物を半導体結晶内に固相拡散によつて通して所定の導電型と固有抵抗を確立する。

蒸気相フッ化ハロゲン腐食を拡散直前に行う場合には、半導体の表面が極めて清浄で、理想的な拡散を行い得るようになる。この理由は、不純物が半導体表面に入り込む速度が半導体全表面に亘つて同一であるからである。

更に、表面に存在する不純物の高濃度を次の気相フッ化ハロゲン腐食によつて表面レベルを除去することにより低下させることができる。これは、半導体構体の電気抵抗、破壊電圧、表面再結合速度及び他の特性を変化させることができる有効な手段である。

第2図及び第3図はブレナートランジスタ又は他のブレナー半導体装置の拡大部分断面図である。第2図に於て、エミッタ領域31及びコレクタ領域32の接合面はそれぞれ活性表面33で終端する。かかる表面に $\text{SiO}_2$ 又は他の不活性物を蒸着するためには、第2図に示す表面を本発明に係るフッ化ハロゲンで蒸気相腐食一洗浄し且つ艶出する。然る後、第3図に示す如く、不活性酸化物層を既知方法により堆積する。

従来、液相腐食だけがかかる目的に用いられていた。その理由は $\text{HCl}$ 腐食に要する温度が不純物特性を急速にそこない且つ $p-n$ 接合面を破壊するからである。

第4図及び第5図はブレナートランジスタ又は他のブレナー半導体装置の拡大部分断面図である。第4図に於て、窓41を $\text{SiO}_2$ 又は他のマスク材料の表面層42内に金属化を行うために設ける。窓41を液相化学腐食剤によつて腐食し、次いで普通の方法で洗浄し、乾燥する。かかる従来の腐食処理により、主として半導体酸化物からなる少くとも単一分子の汚染物層を取り除く。蒸気相 $\text{HCl}$ 処理による腐食一洗浄は不可能である。この理由は、所要の高温が接合面を破壊するからである。本発明に於ては、窓41における露出した半導体表面を蒸気相中で低温で腐食一洗浄することができるので、第5図に示す如き金属化層

43が施される表面を改善することができる。次いで、金属化パターンを従来法で仕上げる。

第6図及び第7図は2個の不連続装置を示す集積回路構体の拡大部分断面図である。第6図に示す構体は、酸化物層51内に窓52及び53を腐食形成し、次いでアンチモン不純物を添加した金をウエハ全体に堆積し、然る後この金層を選択的に腐食して2個のエミッタ領域間に相互接続部材54を形成することにより製造する。次いで、ガラス絶縁層55を任意適当な低温蒸着法によつて堆積させる。

第7図に示す如く、アルミニウム接点56, 57, 58及び59は、ガラス層55と酸化物51とを貫通する窓を腐食してあけ、アルミニウムをウエハ全体に堆積し、次いで過剰のアルミニウム層を腐食除去することによつて形成する。本発明によれば、窓の部分で露出した半導体表面を三フッ化塩素又は他のフッ化ハロゲンを用いて低温で蒸気相腐食して洗浄する。 $\text{HCl}$ 又は他の水素ハロゲン化合物による蒸気相腐食一洗浄は不可能である。その理由は、所要の高温が金接点54を溶融するからである。

本発明は次ぎの態様で実施することができる。

- (1) 半導体材料を水素とフッ素のハロゲン間化合物とを含有するガス状混合物と、上記材料の温度を $100^\circ\text{C}$ 以上に維持しながら接触させ、次いで上記材料を上記半導体材料のガス状分解性化合物とエビタキシャル成長条件のもとで接触させて半導体材料を処理する方法。
- (2) 半導体材料の所定領域を $\text{SiO}_2$ でマスクする上記第(1)項並びに特許請求の範囲記載の方法。
- (3) 腐食処理後金属化を行う特許請求の範囲記載の方法。
- (4) 腐食処理後不活性酸化物層を腐食表面上に堆積させる特許請求の範囲記載の方法。
- (5) 耐熱炉板及び他の化学的不活性物体をフッ素のハロゲン間化合物と接触させて洗浄する方法。

特許請求の範囲

1 ケイ素又はゲルマニウムからなる半導体材料を非選択的に腐食するに当り、上記半導体材料を窒素分が $50\text{ ppm}$ 以下である水素と $0.01\sim 2.0$ 重量%の $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_3$ 又は $\text{IF}_7$ とからなるガス混合物と、上記半導体材料の温度を $100^\circ\text{C}$ 以上に維持しながら接触させることを特徴とする半導体材料の腐

9

10

食方法。

引用文献

特 公 昭41-1085

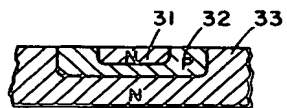
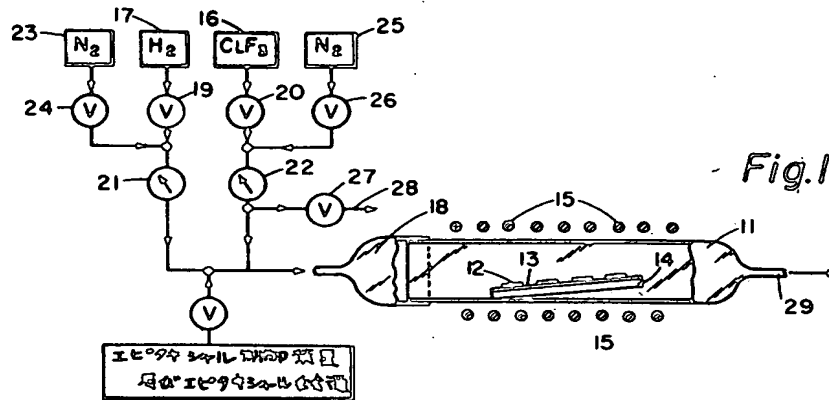


Fig. 2

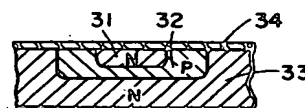


Fig. 3

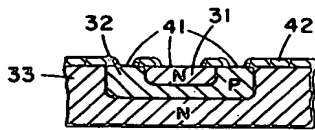


Fig. 4

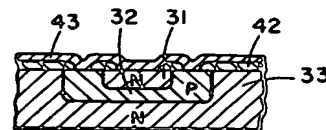


Fig. 5

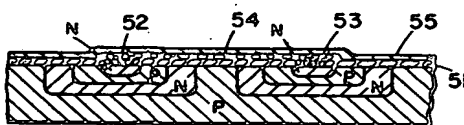


Fig. 6

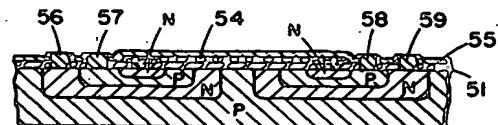


Fig. 7